

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C09C 1/00, C01F 17/00, C09C 3/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46336</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 16. September 1999 (16.09.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/01572 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 11. März 1999 (11.03.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 10 317.4      11. März 1998 (11.03.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> PFAFF, Gerhard [DE/DE]; Trautenaue Strasse 41, D-64839 Münster (DE). KUNTZ, Matthias [DE/DE]; Im Berggarten 16, D-64342 Ober-Beerbach (DE). VOGT, Reiner [DE/DE]; Schulzweg 19, D-64289 Kranichstein (DE). RIDDLE, Rodney [GB/GB]; 164 Victoria Road, Poole, Dorset BH 12 AG (GB). SCHOEN, Sabine [DE/DE]; Gundolfstrasse 25, D-64287 Darmstadt (DE). WEBER, Wolf-Dietrich [DE/DE]; Lindenweg 32, D-64354 Reinheim (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> SULPHIDE AND OXYSULPHIDE PIGMENTS <b>(54) Bezeichnung:</b> SULFID- UND OXISULFIDPIGMENTE <b>(57) Abstract</b> The invention concerns rare earth metal sulphide or oxysulphide pigments, and yttrium sulphide or oxysulphide pigments, based on flaky substrates. <b>(57) Zusammenfassung</b> Die vorliegende Erfindung betrifft Seltene Erdmetallsulfid- bzw. -oxysulfidpigmente und Yttriumsulfid- bzw. -oxysulfidpigmente auf der Basis plättchenförmiger Substrate.		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidshan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		
<b>EE</b>	Estland						

### Sulfid- und Oxysulfidpigmente

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Sulfid- und Oxysulfidpigmente auf der Basis plättchenförmiger Substrate, die mit einem Sulfid bzw. Oxysulfid eines Seltenen Erdmetalls und/oder des Yttriums beschichtet sind, sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere in Autolacken, Lacken, Farben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen.

10 Seltene Erdmetallsulfid- und Yttriumsulfidpigmente ohne Träger sowie deren Verwendung in Kunststoffen, Anstrichstoffen und in der Kosmetik sind aus der EP 0 203 838 B1 bekannt. In der EP 0 545 746 B1 werden Pigmente beschrieben, die eine Zusammensetzung auf Basis eines Sesquisulfids eines Seltenen Erdmetalls bzw. des Yttriums aufweisen und gleichzeitig einen Dotierstoff enthalten.

15 In der EP 0 620 254 B1 dient ein Pigment auf Basis eines Seltenen Erdmetallsulfids bzw. des Yttriumsulfids als Träger, der mit einem transparenten Oxid, vorzugsweise einem Metalloxid, beschichtet wird.

20 Diese bekannten Seltenen Erdmetallsulfid- bzw. Yttriumsulfidpigmente sind zwar als Absorptionspigmente für viele Zwecke gut einsetzbar, sind aber wegen der fehlenden Interferenzfähigkeit und mangelndem Glanz nicht als Perlglanzpigmente anzusehen.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher Seltene Erdmetallsulfid- bzw. -oxysulfid- und Yttriumsulfid- bzw. -oxysulfidpigmente mit gutem Deckvermögen und kräftigen Farbtönen bereitzustellen, welche ein breiteres Farbspektrum abdecken und gleichzeitig die Eigenschaften in bezug auf Interferenz und Glanz von Perlglanzpigmenten aufweisen.

30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man durch Beschichtung von plättchenförmigen Substraten mit Sulfiden bzw. Oxysulfiden der Seltenen Erdmetalle (Lanthanide) sowie des Yttriums Pigmente mit interessanten koloristischen und funktionellen Eigenschaften erhält.

35

5 Auf den plättchenförmigen Substraten können gleichmäßige Sulfid- bzw. Oxysulfidschichten von Seltenen Erdmetallen sowie von Yttrium aufgebracht werden, die einen hohen Glanz aufweisen und dem Pigment eine attraktive Pulverfarbe verleihen, und die gegebenenfalls die Interferenzfarben dünner Plättchen erzeugen können.

10 Gegenstand der Erfindung sind somit Sulfid- und Oxysulfidpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate mit einem Sulfid bzw. Oxysulfid eines Seltenen Erdmetalls und/oder des Yttriums beschichtet sind.

15 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente sowie die Verwendung dieser Pigmente in Formulierungen wie Farben, Lacke, Druckfarben, Kunststoffen und Kosmetika.

20 Die Substrate werden mit einem Sulfid der Seltenen Erdmetalle oder des Yttriums mit der Formel  $M_2S_3$ , worin M mindestens ein aus der Gruppe gewähltes Element darstellt, die aus den Lanthaniden der Ordnungszahlen zwischen einschließlich 57 und 71 und Yttrium gebildet wird, beschichtet. Vorzugsweise bedeutet  $M_2S_3$  ein Sesquisulfid des kubischen  $\gamma\text{-Ce}_2S_3$  oder  $\gamma\text{-La}_2S_3$ . Es kommen aber auch Sulfidmischungen, wie  $\gamma\text{-Ce}_2S_3$  und  $\gamma\text{-La}_2S_3$ , oder gemischte Sulfide, wie  $\text{LaYS}_3$ , in Frage. Die Beschichtungen können darüber hinaus aus Oxysulfiden der Formel  $M_2S_{3-x}O_x$  ( $2,5 < x < 0,05$ ) bestehen.

30 Als plättchenförmiges Basissubstrat kommen alle dem Fachmann bekannten plättchenförmigen Materialien in Frage, die unter den Beschichtungsbedingungen stabil sind. Insbesondere sind hier zu nennen natürlicher und synthetischer Glimmer, Kaolin, Talkum, Vermiculit,  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Flakes, Glasplättchen, Graphit, Metallplättchen, Bismutoxidchlorid, plättchenförmiges Eisenoxid, LCPs (Liquid Crystal Polymer Pigmente), holographische Pigmente und andere plättchenförmige Materialien.

35 Bevorzugt wird Glimmer, wie z.B. Muskovit oder Phlogopit, eingesetzt. Als plättchenförmiges Substrat können aber auch Materialien eingesetzt

werden, die bereits eine Metalloxidbeschichtung besitzen, insbesondere Glimmer- oder  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit ein oder mehreren Beschichtungen aus z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  oder Gemischen dieser Metalloxide.

5

Als Substratmaterialien kommen aber auch dünne Metallplättchen in Frage, die teilweise - wie z.B. bei Al-Plättchen - mit einer Schicht einer niedrigbrechenden, stabilisierenden Verbindung, wie Siliciumdioxid, umhüllt sind. Als Metallplättchen können neben Al-Plättchen auch Plättchen aus Ag, Ti, Cu/Zn und weiteren Metallen zur Anwendung kommen.

10

Die Größe dieser plättchenförmigen Substrate ist an sich nicht kritisch und es können daher Teilchen in der für die beabsichtigte Anwendung geeigneten Größe verwendet werden. In der Regel wird man das Substrat in Teilchengrößen von etwa 1 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere etwa 5 bis 100  $\mu\text{m}$ , einsetzen. Die Dicke der Teilchen liegt in der Regel bei etwa 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere etwa 0,5  $\mu\text{m}$ .

15

Die als Substrate verwendeten Ausgangsmaterialien sind bekannt und lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen. Glimmerteilchen der gewünschten Größenordnung lassen sich durch nasses oder trockenes Vermahlen von Glimmer und nachfolgendes Klassieren gewinnen. Metalloxidbeschichtete Materialien, insbesondere metalloxidbeschichtete Glimmerplättchen, sind sowohl käuflich erhältlich, z.B. von der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, als Iriodin<sup>®</sup>-Perlglanzpigment oder sind nach bekannten Verfahren herstellbar. Solche Verfahren sind z.B. beschrieben in den Patenten bzw. Patentanmeldungen US 3,087,828, US 3,087,829, DE 19 59 998, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 107, WO 93/08237 und EP 0 763 573.

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Pigmente werden hergestellt, indem man zu einer wäßrigen Suspension eines plättchenförmigen Substrats eine Salzlösung eines Seltenen Erdmetalls und/oder des Yttriums und gegebenenfalls Oxalsäure gibt, wobei der pH-Wert der Suspension gegebenenfalls durch

35

gleichzeitige Zugabe einer Base weitgehend konstant gehalten wird in einem Bereich, der eine Hydrolyse des zugegebenen Salzes bewirkt, und das auf diese Weise mit einem Oxid bzw. Oxidhydrat oder Oxalat beschichtete Pigment abtrennt, wäscht, trocknet, vorzugsweise 10 min. - 5 1,5 h bei 80 - 150 °C, und glüht, vorzugsweise bei 400 - 900 °C. Zuletzt wird das Produkt im H<sub>2</sub>S-Gasstrom oder im CS<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>S/CS<sub>2</sub>-Gasstrom unter Inertgas bei Temperaturen von 550 bis 1200 °C, vorzugsweise bei 800 bis 1000 °C, 10 min. bis 2 h calciniert, wobei das Oxalat oder Oxid des Seltenen Erdmetalls und/oder Yttriums in das Sulfid bzw. Oxysulfid über- 10 führt wird.

Es besteht auch die Möglichkeit die Umsetzung mit H<sub>2</sub>S bzw. CS<sub>2</sub> in einem Wirbelbettreaktor (CVD-Prozeß) durchzuführen.

15 Zur Durchführung der CVD-Variante empfiehlt sich wie allgemein für CVD-Verfahren die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors oder Röhrenofens. Die zu beschichtenden Substratteilchen werden im Reaktor z. B. unter Fluidisierung (Verwirbelung) mit einem inerten Wirbelgas wie N<sub>2</sub> oder Argon auf die gewünschte Reaktionstemperatur (in der Regel 400 bis 900 20 °C, bevorzugt 650 bis 850 °C) erhitzt. Der elementare Schwefel oder H<sub>2</sub>S bzw. CS<sub>2</sub> wird dann mit Hilfe inerter Trägergasströme (vorteilhaft Teilströme des Wirbelgases) aus vorgeschalteten Verdampfergefäßen über getrennte Düsen eingeleitet, wobei die Schwefelkonzentration zweckmäßigerweise bei 0,5 bis 5 Vol.%, vorzugsweise ≤ 2 Vol. %, 25 bezogen auf die Gesamtgasmenge im Reaktor, gehalten wird.

Neben schwefelhaltigen Verbindungen sind als bevorzugte Schwefel- lieferanten insbesondere Schwefelwasserstoff und elementarer Schwefel zu nennen.

30 Beim Einsatz von elementarem Schwefel geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise so vor, daß man fein gemahlenes Schwefelpulver, etwa 1 bis 4h inertisiert und anschließend unter Ausschluß von Sauerstoff auf die Reaktionstemperatur, i. a. bei 400-1200 °C, vorzugsweise bei 400- 35 900 °C, insbesondere bei 600-850 °C, erhitzt.

Durch Abscheidung von Seltenen Erdmetalloxid- bzw. -oxidhydrat-Schichten oder Yttriumoxid- bzw. Yttriumoxidhydrat-Schichten in Gegenwart eines oder mehrerer Dotierstoffe, z.B. ausgewählt aus der Gruppe der Erdalkali- und/oder Alkalimetalle, auf den plättchenförmigen Substraten, können besonders glatte, stabile, definierte und farbstarke Seltene Erdmetallsulfidschichten bzw. Yttriumsulfidschichten erzeugt werden. Der Dotierstoff liegt in Form eines Einschlusses im kristallinen Gitter der Sulfidschicht  $M_2S_3$  bzw. der Oxysulfidschicht  $M_2S_{3-x}O_x$  vor. Das Dotierelement kann allein oder in Mischungen unter den Salzen der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle ausgewählt werden, vorzugsweise wird Natrium oder Kalium verwendet. Der Dotierstoff wird bei der Beschichtung der plättchenförmigen Substrate mit der Oxid- bzw. Oxidhydratschicht in fester Form oder in wäßriger Lösung bezogen auf das Substrat in Mengen von 0,02 bis 2,0 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.%, zugesetzt. Der Anteil an Dotierstoff in der Sulfidschicht bzw. der Oxysulfidschicht beträgt 0,01 bis 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.%.  
5  
10  
15

Besonders bevorzugt sind plättchenförmige Substrate, die eine Cersulfidschicht bzw. Oxysulfidschicht aufweisen und mit Natrium dotiert sind.  
20

Die Sulfidschicht bzw. Oxysulfidschicht der Seltenen Erdmetalle bzw. des Yttriums kann je nach dem gewünschten Effekt Dicken bis zu etwa 400 nm, vorzugsweise 10 bis 300 nm, aufweisen. Dabei werden in der Regel Gehalte an Seltenen Erdmetallsulfiden bzw. an Yttriumsulfiden bzw. den entsprechenden Oxysulfiden erreicht, die bezogen auf das Substrat etwa 1 bis 400 Gew.%, insbesondere 5 bis 300 Gew.%, ausmachen. Je nach der Schichtdicke der Sulfid- bzw. Oxysulfidschicht werden dabei Interferenzfarben erzielt, die mit wachsender Schichtdicke von silber über gold, rot, violett und blau bis hin zu grün und schließlich Interferenzfarben höherer Ordnung gehen.  
25  
30

Bei Pigmenten, die neben einer Seltenen Erdmetallsulfid- bzw. Yttriumsulfidschicht bzw. einer entsprechenden Oxysulfidschicht weitere Schichten (vorzugsweise 3 bis 7 Schichten) aus hoch- und niedrigbrechenden Materialien (vorzugsweise Oxiden) und gegebenenfalls semitransparenten  
35

Metallen enthalten (Multischichtpigmente), können sehr starke winkelabhängige Farbeffekte (Farb-Flop, Goniochromatizität) erhalten werden.

5 Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den  
10 DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.

Die zusätzlich aufgetragenen Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigmentes aus.

15 Die erfindungsgemäßen Pigmente stellen eine wesentliche Bereicherung der Technik dar. Durch die in das orange bis rot gehende Pulverfarbe und die beliebig erzeugbare Interferenzfarbe ergeben sich äußerst interessante Effekte, die zu vielfältigen Anwendungen ausgenutzt werden können, wobei insbesondere bei Substraten, die bereits selbst eine Interferenz-  
20 farbe aufweisen, diese durch die Sulfidschicht bzw. Oxysulfidschicht verstärkt und variiert werden kann. Anwendungsgebiete ergeben sich sowohl in der Kosmetik, wo die erfindungsgemäßen Pigmente z.B. in Nagellacken, in Make-up, Gelen, Pudern, Salben, Emulsionen, Fettstiften und anderen Mitteln in Konzentrationen von in der Regel 0,1 bis 80 Gew.-%  
25 eingesetzt werden können, als auch in der Technik, z.B. zur Pigmentierung von Farben, Lacken, Druckfarben oder Kunststoffen.

Kunststoffe enthaltend die erfindungsgemäßen Pigmente in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.%, sind hervorragend für  
30 die Lasermarkierung, z.B. mit einem CO<sub>2</sub>- oder Nd-YAG-Laser, geeignet. Die erhaltenen Markierungen zeichnen sich durch ihren hohen Kontrast und ihre Kantenschärfe aus.

35



Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen:

### **Beispiele**

5

#### **Beispiel 1**

10

15

100 g Glimmer der Teilchengröße 10 - 60 µm werden in 2 l Wasser suspendiert. Bei einem pH-Wert von 5,5 und 60 °C wird eine Lösung von 26 g  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 420 ml verdünnter Schwefelsäure zudosiert, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 25 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Man läßt 0,5 h rühren, trennt das Produkt ab, wäscht mit Wasser, trocknet 0,5 h bei 80 °C, calciniert zunächst 0,5 h bei 500 °C im Argonstrom und zuletzt 1 h bei 950 °C im  $\text{H}_2\text{S}$ /Argon-Strom (10 l/h  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Das erhaltene Pigment zeichnet sich durch seine intensive orange Farbe und einen hohen Glanz aus.

20

#### **Beispiel 2**

25

Analog Beispiel 1 werden 100 g  $\text{SiO}_2$ -Flakes der Teilchengröße 5 bis 40 µm mit Cersulfid beschichtet. Das erhaltene Pigment zeichnet sich durch eine im Vergleich zum im Beispiel 1 beschriebenen Pigment noch intensivere orange Farbe und verstärkten Glanz aus.

#### **Beispiel 3**

30

Analog Beispiel 1 werden 100 g Iriodin® 103 Rutil Sterling Silver (mit  $\text{TiO}_2$  beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10 bis 50 µm der Fa. Merck KGaA, Darmstadt) mit Cersulfid beschichtet. Das erhaltene Pigment weist eine intensive orange-goldene Farbe und einen hohen Glanz auf.

35

Beispiel 4

- 5 a) 100 g Glimmer der Teilchengröße 10-60  $\mu\text{m}$  werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit verdünnter Salzsäure (20 %ig) auf 6,0 eingestellt. Während der Zugabe von 650 ml einer wäßrigen  $\text{CeCl}_3$ -Lösung (108 g  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 600 g VE-Wasser) wird der pH-Wert mit 20 %-iger Natronlauge auf 6,0 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung nachgerührt. Das
- 10 erhaltene Pigment wird abfiltriert, gewaschen und bei 110 °C getrocknet. Das mit  $\text{CeO}_2$  beschichtete Glimmerpigment ist von weißer Pulverfarbe und zeigt eine schwach silberne Interferenz.
- 15 b) 10 g Produkt aus Beispiel 4a) werden in einem Quarzschiffchen in einen Röhrenofen mit Quarzrohr plaziert. Der Ofen wird unter Argon auf 650 °C (200  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) erhitzt. Danach wird zusätzlich  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas 1h durch das System geleitet. Nach beendeter Reaktion läßt man das Produkt unter Inertisierung (Argon) auf Raumtemperatur abkühlen. Man erhält ein hellrotes Pigment mit einer  $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ -Schicht.

20

Beispiel 5

- 10 g Produkt aus Beispiel 4a) werden analog Beispiel 4b) in einem Drehrohrföfen unter Stickstoff (200  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) auf 750 °C erhitzt.
- 25 Anschließend wird zusätzlich durch das System für 5 h ein  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom (200  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) geleitet. Nach beendeter Reaktion läßt man das Produkt unter Inertisierung ( $\text{N}_2$ ) auf Raumtemperatur abkühlen. Die so erhaltenen mit Ceroxysulfid ( $\text{Ce}_2\text{OS}_2$ ) beschichteten Pigmente besitzen eine grüne Körperfarbe und einen hohen Glanz.

30

Beispiel 6

- 35 a) Zu einer Glimmersuspension (100 g Glimmer der Teilchengröße 10 - 60  $\mu\text{m}$ ) werden getrennt, aber gleichzeitig eine  $\text{CeCl}_3$ -Lösung (68,4 g  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit VE-Wasser auf 700 ml aufgefüllt) und eine Oxalsäurelösung ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit VE-Wasser auf 700 ml aufgefüllt)

bei 75 °C zudosiert. Nach beendeter Zugabe werden die Pigmente gewaschen, bei 110 °C getrocknet und bei 800 °C geglüht.

- 5        b) 10 g der mit Ceroxalat beschichteten Glimmerpigmente werden im  
Röhrenofen in einem Quarzschiffchen in einem N<sub>2</sub>-Strom (200  
cm<sup>3</sup>/min) auf 900 °C erhitzt. Anschließend wird zusätzlich für 4 h bei  
900 °C ein H<sub>2</sub>S-Strom (200 m<sup>3</sup>/min) durch das System geleitet. Nach  
beendeter Reaktion läßt man das Produkt unter Inertisierung (N<sub>2</sub>) auf  
Raumtemperatur abkühlen. Die so hergestellten rot-violetten Pigmente  
10        weisen eine  $\beta$ -Ce<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O-Beschichtung auf.

15

20

25

30

35

### Patentansprüche

1. Sulfid- und Oxysulfidpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit Yttrium- und/oder einem oder mehreren Seltenen Erdmetall-Sulfiden der Formel  $M_2S_3$  bzw. den entsprechenden Oxysulfiden der Formel  $M_2S_{3-x}O_x$ , in der M mindestens ein Element bedeutet, das aus der von den Lanthaniden und Yttrium gebildeten Gruppe ausgewählt ist, beschichtet ist.
2. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Seltene Erdmetallsulfid bzw. -oxysulfid ein Sulfid bzw. Oxysulfid des Cers, des Neodyms, des Praseodyms, des Samariums, des Gadoliniums, des Terbioms, des Dysprosiums, des Erbiums oder des Thuliums ist.
3. Pigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das plättchenförmige Substrat unbeschichtete oder ein- oder mehrfach beschichtete Glimmerplättchen,  $SiO_2$ -,  $TiO_2$ -,  $Al_2O_3$ - Flakes, Glasplättchen, Graphit, Bismutoxidchlorid oder plättchenförmige Metalloxide sind.
4. Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse an Seltenen Erdmetallsulfid bzw. -oxysulfid bezogen auf das Gesamtpigment 1 bis 400 Gew.% beträgt.
5. Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Seltene Erdmetallsulfidschicht bzw. -oxysulfidschicht mit ein oder mehreren Alkali- und/oder Erdalkalimetallen dotiert ist.
6. Pigmente nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Dotierelement in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.% bezogen auf die Sulfidschicht- bzw. Oxysulfidschicht enthalten ist.
7. Pigmente nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dotierelement Natrium oder Kalium ist.

- 5
8. Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein plättchenförmiges Substrat eine Schicht aus mit Natrium dotiertem Cersulfid  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  aufweist.
- 10
9. Verfahren zur Herstellung von Pigmenten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer wäßrigen Suspension eines plättchenförmigen Substrats eine Lösung eines Salzes eines Seltenen Erdmetalls und/oder Yttriums und gegebenenfalls eine Oxalsäurelösung gibt und gegebenenfalls zu der Suspension einen Dotierstoff in fester Form oder als wäßrige Lösung zugibt, wobei der pH-Wert der Suspension gegebenenfalls durch gleichzeitige Zugabe einer Base weitgehend konstant gehalten wird in einem Bereich, der eine Hydrolyse des zugegebenen Salzes bewirkt, und das auf diese
- 15
- Weise mit einem Oxid bzw. Oxidhydrat oder Oxalat beschichtete Pigment abtrennt, wäscht, trocknet, und gegebenenfalls zunächst bei 400 bis 800 °C glüht und zuletzt in Gegenwart von schwefelhaltigen Verbindungen,  $\text{CS}_2$ , Schwefel oder Schwefelwasserstoff bei 550 bis 1200 °C in das Sulfid oder Oxsulfid überführt.
- 20
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierstoff ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalisalze ist (sind).
- 25
11. Verwendung der Pigmente nach Anspruch 1 in Formulierungen wie Autolacken, Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und in Kosmetika.
- 30
12. Formulierungen enthaltend Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/EP 99/01572

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09C1/00 C01F17/00 C09C3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 401 306 A (SCHMID RAIMUND ET AL) 28 March 1995 (1995-03-28) the whole document ---	1,3
Y	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 November 1995 (1995-11-08) the whole document ---	1,3
A	---	1,2,5,6, 9,10
Y	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 October 1994 (1994-10-19) cited in the application the whole document ---	1
P,A	FR 2 758 545 A (RHODIA CHIMIE) 24 July 1998 (1998-07-24) the whole document ---	2,5,7,9, 10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 1999

Date of mailing of the international search report

22/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: tional Application No  
PCT/EP 99/01572

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	FR 2 755 971 A (RHODIA CHIMIE) 22 May 1998 (1998-05-22) the whole document -----	2,5,7,9, 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In' tional Application No

PCT/EP 99/01572

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5401306 A	28-03-1995	DE 4223383 A DE 59301496 D EP 0579091 A ES 2083227 T JP 6145553 A	20-01-1994 07-03-1996 19-01-1994 01-04-1996 24-05-1994
EP 0680930 A	08-11-1995	FR 2719576 A AT 172696 T AU 683539 B AU 1773395 A CA 2148761 A DE 69505589 D DE 69505589 T ES 2123924 T JP 2754179 B JP 7304996 A US 5755868 A ZA 9503196 A	10-11-1995 15-11-1998 13-11-1997 16-11-1995 07-11-1995 03-12-1998 02-06-1999 16-01-1999 20-05-1998 21-11-1995 26-05-1998 03-01-1996
EP 0620254 A	19-10-1994	FR 2703999 A AT 142241 T AU 664945 B AU 5937094 A BR 9401500 A CA 2121428 A DE 69400456 D DE 69400456 T DK 620254 T ES 2094628 T GR 3021771 T JP 2579282 B JP 7011050 A US 5401309 A	21-10-1994 15-09-1996 07-12-1995 20-10-1994 07-03-1995 17-10-1994 10-10-1996 06-03-1997 23-09-1996 16-01-1997 28-02-1997 05-02-1997 13-01-1995 28-03-1995
FR 2758545 A	24-07-1998	NONE	
FR 2755971 A	22-05-1998	AU 5123698 A WO 9822391 A	10-06-1998 28-05-1998



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01572

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09C1/00 C01F17/00 C09C3/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09C C01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 401 306 A (SCHMID RAIMUND ET AL) 28. März 1995 (1995-03-28) das ganze Dokument	1, 3
Y	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8. November 1995 (1995-11-08) das ganze Dokument	1, 3
A	----	1, 2, 5, 6, 9, 10
Y	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19. Oktober 1994 (1994-10-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
P, A	FR 2 758 545 A (RHODIA CHIMIE) 24. Juli 1998 (1998-07-24) das ganze Dokument	2, 5, 7, 9, 10
	----	
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LIBBERECHT, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01572

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	FR 2 755 971 A (RHODIA CHIMIE) 22. Mai 1998 (1998-05-22) das ganze Dokument -----	2,5,7,9, 10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. tionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5401306 A	28-03-1995	DE 4223383 A	20-01-1994
		DE 59301496 D	07-03-1996
		EP 0579091 A	19-01-1994
		ES 2083227 T	01-04-1996
		JP 6145553 A	24-05-1994
EP 0680930 A	08-11-1995	FR 2719576 A	10-11-1995
		AT 172696 T	15-11-1998
		AU 683539 B	13-11-1997
		AU 1773395 A	16-11-1995
		CA 2148761 A	07-11-1995
		DE 69505589 D	03-12-1998
		DE 69505589 T	02-06-1999
		ES 2123924 T	16-01-1999
		JP 2754179 B	20-05-1998
		JP 7304996 A	21-11-1995
		US 5755868 A	26-05-1998
		ZA 9503196 A	03-01-1996
EP 0620254 A	19-10-1994	FR 2703999 A	21-10-1994
		AT 142241 T	15-09-1996
		AU 664945 B	07-12-1995
		AU 5937094 A	20-10-1994
		BR 9401500 A	07-03-1995
		CA 2121428 A	17-10-1994
		DE 69400456 D	10-10-1996
		DE 69400456 T	06-03-1997
		DK 620254 T	23-09-1996
		ES 2094628 T	16-01-1997
		GR 3021771 T	28-02-1997
		JP 2579282 B	05-02-1997
		JP 7011050 A	13-01-1995
		US 5401309 A	28-03-1995
FR 2758545 A	24-07-1998	KEINE	
FR 2755971 A	22-05-1998	AU 5123698 A	10-06-1998
		WO 9822391 A	28-05-1998